



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11246743 A**

A

(43) Date of publication of application: **14 . 09 . 99**

(51) Int. Cl. **C08L 63/00**
C08G 59/50
C08K 5/54
C08L 21/00
G02F 1/1339

(21) Application number: **10047619**(71) Applicant: **mitsui chem inc**(22) Date of filing: **27 . 02 . 98**(72) Inventor: **AOYAMA ICHIRO**
FUSEYA YOSHIRO**(54) RESIN COMPOSITION FOR SEALING LIQUID CRYSTAL****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin compsn. which imparts high reliability to liq. crystals adaptable to high-speed response and to liq. crystals adaptable to low-voltage driving by compounding an epoxy resin, a rubber, a curative, a coupling agent, a filler, and a solvent which dissolves the epoxy resin but does not dissolve the curative.

SOLUTION: This compsn. comprises 100 pts.wt. epoxy resin (e.g. a bisphenol A epoxy resin) having at least

two epoxy groups and a number average mol.wt. of 300-1,500, 0.5-25 pts.wt. acrylic rubber or silicone rubber having a particle size of 0.01-5 μ m, 1-40 pts.wt. curative (e.g. a modified aliph. polyamine compd.), 0-5 pts.wt. coupling agent (e.g. γ -glycidoxypolydiethoxysilane), 1-100 pts.wt. org. or inorg. filler, and 0-70 pts.wt. solvent which has a b.p. of 70-300°C, is hydrophobic, and dissolves the epoxy resin but does not dissolve the curative. If necessary, the compsn. further contains a cure accelerator, a plasticizer, a levelling agent, an antifoaming agent, a reactive diluent, a pigment, etc.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-246743

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	A
C 0 8 G 59/50		C 0 8 G 59/50	
C 0 8 K 5/54		C 0 8 K 5/54	
C 0 8 L 21/00		C 0 8 L 21/00	
G 0 2 F 1/1339	5 0 5	G 0 2 F 1/1339	5 0 5
		審査請求 未請求 請求項の数 4	OL (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-47619

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月27日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 青山 一郎

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

化学株式会社内

(72) 発明者 布施谷 善郎

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 三

井化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 液晶封止用樹脂組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 エポキシ樹脂、ゴム、硬化剤、カップリング剤、充填剤及び溶剤を主成分とする液晶封止用樹脂組成物であって、該溶剤がエポキシ樹脂を溶解し、且つ、硬化剤及び硬化促進剤を溶解しないことを特徴とする液晶封止用樹脂組成物。

【効果】 本発明の液晶封止用樹脂組成物を用いることにより、低温かつ短時間で信頼性の高い液晶表示用パネルの作成が可能となると同時に、省エネルギー、低コスト化に寄与出来るようになった。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エポキシ樹脂、ゴム、硬化剤（必要に応じ硬化促進剤）、カップリング剤、充填剤及び溶剤を主成分とする液晶封止用樹脂組成物であって、該溶剤がエポキシ樹脂を溶解し、且つ硬化剤（及び硬化促進剤）を溶解しないことを特徴とする液晶封止用樹脂組成物。

【請求項 2】 エポキシ樹脂、ゴム、硬化剤（必要に応じ硬化促進剤）、カップリング剤、充填剤及び溶剤を主成分とする液晶封止用樹脂組成物であって、エポキシ樹脂が可溶であり、且つ硬化剤（及び硬化促進剤）が不溶である溶剤を使用することを特徴とする液晶封止用樹脂組成物。

【請求項 3】 該溶剤が、疎水性であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の液晶封止用樹脂組成物。

【請求項 4】 該硬化剤が、変性脂肪族ポリアミンであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の液晶封止用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、近年の表示機器の多様化と厳しい使用環境で使用可能な高い信頼性が要求される液晶表示装置の封止に適する新規な液晶封止用樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、パーソナルコンピューター、音響機器、計測機器、カラーテレビ等を中心にエレクトロニクス化が急速に進んだ結果、液晶を用いた表示方式が広く採用されてきた。これは、消費電力が極めて少なく、駆動力（駆動電圧）が小さく、太陽光の下でも十分コントラストが取れるようになったこと等の特徴に加え、小型、軽量化が可能となり、低価格化を達成できるようになったこと、またカラー化技術においても CRT をも凌ぐ程の性能になったことなどが考えられる。このような様々な利点から液晶表示体の応用分野は、益々拡大の様相を見せてきている。

【0003】それに伴って、今日液晶セルメーカーでは、生産性向上及び高品位化に向けての検討が盛んに行われている。その中で、液晶セル製造工程における液晶封止剤の硬化温度の低下及び硬化時間の短縮が液晶セルメーカーの大きな課題となってきた。同時に高応答速度対応液晶、低電圧駆動対応液晶等を可能にする信頼性の高いシール材の要求がより高まってきている。従来、液晶封止用樹脂については、一液加熱硬化型エポキシ樹脂や紫外線硬化性樹脂が用いられている。例えば、特開昭 5 7 - 1 3 7 3 1 7 号公報及び特開昭 5 9 - 1 5 7 3 3 0 公報には、一液加熱硬化型エポキシ樹脂が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの材料は上記問題を解決するのに十分な性能を有してい

ないのが現状である。すなわち、硬化性において一液加熱硬化型エポキシ樹脂においては、通常 1 5 0 °C の温度で 6 0 分以上の硬化時間を必要とし、中でも最下限の 1 3 0 °C の温度で硬化させた場合、必要とする性能が発現するまでに、何と 2 時間以上の長時間を必要とする。また、紫外線硬化性樹脂については、数分のレベルで完全硬化できるものは無く、すべてアフターキュアを必要とするので、やはり短時間で硬化させることは不可能である。更に、最終硬化したものについても、耐湿信頼性が低く、一液加熱硬化型エポキシ樹脂における該性能にも及ばないのが実状である。

【0005】また液晶に対する信頼性についても、高温エージング試験後の表示色の問題が発生し易くなってきている。即ち、未反応エポキシ樹脂等の配向膜汚染による配向不良による表示色や、液晶の高応答化対応に伴う液晶と微量不純物との敏感な反応性等から生じる表示色等が発生し易く、樹脂組成面からの見直しが急務となっている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決するため、鋭意検討した結果、一液加熱硬化型エポキシ樹脂系封止剤において、硬化剤として、好ましくは変性脂肪族ポリアミンを使用し、かつ溶剤として硬化剤を溶解せず、かつエポキシ樹脂を溶解する溶剤を選定することが有効であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】すなわち本発明は、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、ゴム、カップリング剤、充填剤及び溶剤を主成分とする低温硬化又は高温短時間硬化の液晶封止用樹脂組成物において、溶剤としてエポキシ樹脂を溶解し、且つ、硬化剤及び硬化促進剤を溶解しない熱硬化型液晶封止用樹脂組成物を用いることにより、低温かつ短時間で加熱硬化でき、更に高応答速度対応液晶、低電圧駆動対応液晶等の液晶に対し信頼性が高いことを特徴とするものであり、また樹脂組成物中該溶剤が疎水性でありかつ硬化促進剤が変性脂肪族ポリアミンであることを特徴とする。

【0008】即ち、本発明は以下の（1）～（4）を提供するものである。

（1） エポキシ樹脂、ゴム、硬化剤（必要に応じ硬化促進剤）、カップリング剤、充填剤及び溶剤を主成分とする液晶封止用樹脂組成物であって、該溶剤がエポキシ樹脂を溶解し、且つ硬化剤（及び硬化促進剤）を溶解しないことを特徴とする液晶封止用樹脂組成物。

【0009】（2） エポキシ樹脂、ゴム、硬化剤（必要に応じ硬化促進剤）、カップリング剤、充填剤及び溶剤を主成分とする液晶封止用樹脂組成物であって、エポキシ樹脂が可溶であり、且つ硬化剤（及び硬化促進剤）が不溶である溶剤を使用することを特徴とする液晶封止用樹脂組成物。

【0010】(3) 該溶剤が、疎水性であることを特徴とする(1)又は(2)記載の液晶封止用樹脂組成物。

【0011】(4) 該硬化剤が、変性脂肪族ポリアミンであることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の液晶封止用樹脂組成物。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明において使用するエポキシ樹脂とは、分子中にエポキシ基を二個以上有する化合物であり、具体的には、例えば、(I) ①ビスフェノールA、ビスフェノールF、②フェノールまたはクレゾールとホルムアルデヒドとの付加縮合したノボラック樹脂、テトラヒドロキシフェニルメタン及びレゾルシノールの如きヒドロキシ化合物、③ジアミノジフェニルメタン、アニリン、キシリレンジアミン等のアミン化合物、④グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール、または⑤フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシ化合物等とエピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン等のエピハロヒドリン、及びメチルエピクロロヒドリン等のメチルエピハロヒドリンとの重縮合樹脂並びに該重縮合樹脂をハロゲン化した樹脂、(II) エポキシ化大豆油等のエポキシ化脂肪酸類及びその誘導体、(III) エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ポリイソブレン等のエポキシ化ジエン重合体類、または、(IV) 3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサノールカーボネート、ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル) エーテル等の脂肪族エポキシ樹脂等である。これらは、一種または二種以上使用してもよい。これらの中でも、特に好適なものとしては、上記(I)の群、更にとりわけ①～③からなるものがよい。

【0013】本発明に用いるエポキシ樹脂の平均分子量は、通常300～1500、好ましくは400～1000である。この平均分子量が300未満では、セルを構成している材料との密着性が悪く、十分な物理的・化学的安定性は得られにくい傾向にあり、また特に耐熱性が落ちやすい傾向にある。またこれが、1500を超えると、予備乾燥後の接着面に粘着力が乏しいため、予備乾燥後のセル用基材とセル用被着材を積み重ねた場合に、外的な衝撃、振動等によりずれ易くなるとか、封止材を塗布する際の作業性が落ち易くなる等の欠陥となり易い傾向にある。尚、ここで言う平均分子量とは、数平均分子量であり、用いるエポキシ樹脂が二種以上の場合は、それらの平均した数平均分子量を意味する。

【0014】本発明において使用されるエポキシ樹脂の硬化剤としては、具体的には例えば、一級アミン、二級アミン、三級アミン系硬化剤、ポリアミノアミド系硬化剤、酸及び酸無水物系硬化剤、ジシアンジアミド、有機酸ジヒドラジド、イミダゾール類、ルイス酸及びブレン

ステッド酸塩、ポリメルカプタン系、等の硬化剤が使用できるが、中でも変性脂肪族ポリアミンが好ましい。特に富士化成工業(株)製・フジキュアFXE-1000(商品名)および/またはFXR-1030(商品名)が好ましい。また、上記フジキュアと他の硬化剤とを組み合わせ使用することも可能である。また必要に応じて硬化促進剤を併用することもできる。この場合の硬化促進剤としては、既に公知のものが使用できる。

【0015】これらの変性脂肪族ポリアミン化合物は、エポキシ樹脂の硬化剤として作用し、エポキシ樹脂と混合した場合、室温での貯蔵安定性が良く、混合後は一液型エポキシ樹脂として使用できる。また、他の一液型エポキシ接着剤に使用される硬化剤、例えば、ジシアンジアミド、及びその誘導体、三フッ化ホウ素-アミンコンプレックス等と比べ比較的低温で硬化反応を開始すると共に極めて高度な耐熱性、及び耐水性を付与させる硬化性を有し、しかも液晶に対し悪影響を及ぼす物質等の発生も無い。

【0016】本発明の硬化剤の使用量としては、上記エポキシ樹脂に対し1～40phrであり、好ましくは10～20phrであることが望ましい。もし、1phr未満であると、貯蔵安定性はかなり良くなるが、硬化が遅くなるとともに、架橋度が十分でなく、接着性や耐湿性、電気特性、液晶との作用が悪くなり易い傾向にある。また40phrを超えると、硬化性は更に向上する傾向にあるが、貯蔵安定性が極端に悪くなり、吸水率が上昇し、電気特性が悪くなり易い傾向にあると同時に、液晶に悪影響を及ぼし易い傾向にある。

【0017】本発明に用いるゴムとは、エポキシ系封止材が硬化した後に樹脂層の中にゴム粒子が分散している、いわゆる、海/島構造を取ることができるゴムであれば何れでも良い。このゴムとしては、具体的には、例えば、アクリルエステル系、シリコン系、共役ジエン系、オレフィン系、ポリエステル系、ウレタン系、が挙げられるが、特に、アクリルエステル系、シリコン系、共役ジエン系、の重合体が好ましく、更に、アクリルエステル系、シリコン系がより好ましい。これらは、単独で用いても、また併用しても良い。

【0018】ゴム粒子の分散方法としては、エポキシ樹脂に分散しても良く、あるいは、エポキシ樹脂に溶解した後、硬化時に析出させても良い。エポキシ樹脂とのグラフト共重合体、エポキシ樹脂とのグラフト共重合体の存在下でゴム粒子を生成させる方法も良い。好ましくは、エポキシ樹脂とのグラフト共重合体、エポキシ樹脂とのグラフト共重合体の存在下でゴム粒子を生成させる方法等のゴムの粒径を制御し易い方法が良い。これらの方法は、ゴムと樹脂界面に相互作用を有して安定に分散している方法である。ゴムと樹脂界面に相互作用を有しないと、硬化後に凝集し易く、硬度の信頼性を保持しにくい。また、ゴムは適度に架橋していると、硬化による

応力によってもゴム粒子が変形等しくく、一層良い。

【0019】アクリルエステル系ゴムとしては、コア／シェル型エマルジョンを乾燥して得られるゴム粒子を用いる方法、及び特開昭55-16053号公報または特開昭55-21432号公報に開示されているようなものがあるが、分散方法や分散後の粘度の点からすると、後者のものが好ましい。

【0020】シリコン系ゴムとしては、シリコンゴム微粒子を用いる方法、特開昭60-72957号公報に開示されている方法、特開平-170523号公報に開示されている方法、エポキシ樹脂に二重結合を導入してその二重結合と反応可能なヒドロジェン含有シリコンを反応させてグラフト体を生成し、グラフト体の存在下でシリコンゴムモノマーを重合させる方法、エポキシ樹脂に二重結合を導入してそれに重合可能なビニル基含有シリコンモノマーを反応させ、グラフト体を生成する方法、このグラフト体の存在下でシリコンゴムモノマーを重合させる方法等がある。

【0021】共役ジエン系ゴムとしては、例えば、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、イソプレン、1,3-ヘキサジエン、クロロプレン等のモノマーを重合または共重合して製造することができ、市販品を使用することができる。特に、末端にカルボキシル基を有するブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体、末端にアミノ基を有するブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体等はエポキシ樹脂に溶け、硬化時にゴムが析出するタイプで比較的ゴム粒子を制御し易い。しかしながら、粒径の制御は難しく、前記の二方法（アクリルエステル系ゴム及びシリコン系ゴム）に比べると、性能上不十分になることがある。

【0022】本発明に用いるゴムの粒径としては、平均粒径が0.01～5 μ m、好ましくは0.01～2 μ mの粒子で分散している、いわゆる、海／島構造を取ることができるゴムがよい。平均粒径が上記の範囲外では、本発明の高信頼性が得られにくく、性能が低下し易い傾向がある。また、ゴムの使用量は、エポキシ樹脂、ゴムと硬化剤の合計100重量部に対して、通常0.5～25重量部、好ましくは2～20重量部である。この量が0.5重量部未満では、湿润雰囲気時の接着強度が不十分になり易い傾向にあり、25重量部を超えると、封止用樹脂組成物の粘度が上昇して封止材の印刷性等の作業性が落ち易く、予備乾燥後の接着面に粘着力が乏しくなり易い等の支障が出やすい傾向にある。これらのゴムは、一種または二種以上使用しても良い。

【0023】本発明で用いるカップリング剤としては、具体的には、例えば、(1) ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、等のビニルシラン系カップリング剤、(2) β -(3,4-エポ

キシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、等のグリシジルシラン系カップリング剤、(3) N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、等のアミノシラン系カップリング剤、(4) イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、トリス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、等のチタネート系カップリング剤、(5) γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、等の特殊シラン系カップリング剤である。これらは、一種または二種以上使用しても良い。これらの中で特に好適なものとしては、(2)のように、エポキシ樹脂と混合した場合、室温での貯蔵安定性が良く、その混合物は一液型エポキシ樹脂として使用しうるもの良い。

【0024】これらのカップリング剤の添加量は、本発明に用いる封止用樹脂組成物の組成により大きく変化するが、一般的には、樹脂組成物100重量部中に0～5重量部が望ましい。基本的には、本発明において、カップリング剤を使用することが、性能維持としては望ましいが、それを添加しなくても十分に性能を発揮する。また、この量が5重量部より多くなると、樹脂の凝集力が低下し易く、結果として接着力低下や信頼性の低下を招き易い傾向にある。

【0025】本発明で用いる充填剤としては、具体的には、例えば(1)炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム等の硫酸塩、硅酸アルミニウム、硅酸ジルコニウム等の硅酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化亜鉛、二酸化珪素等の酸化物、チタン酸カリウム、カオリン、タルク、アスベスト粉、石英粉、雲母、ガラス繊維等の無機質充填剤と、(2)ポリエチレン粉、ポリプロピレン粉、ポリ塩化ビニル粉、ポリスチレン粉、ポリ酢酸ビニル粉、ポリスチレン、酢酸ビニル共重合体粉、ポリメタアクリレート粉、ポリウレタン粉、ポリエステル粉、尿素樹脂粉、フェノール樹脂粉、エポキシ樹脂粉等の有機質充填剤がある。

【0026】これら充填剤の添加量は、本発明に用いる

封止用樹脂組成物の組成、特に充填剤そのものの種類により大きく変化するが、一般的には、エポキシ樹脂 100 重量部に対して、1～100 重量部が望ましい。一般に本発明に於て、充填剤が 1 重量部より少ない場合は、塗布作業性が悪く塗布されたパターンの保持性も劣る等の欠陥を生じ易い傾向にある。また 100 重量部を超えると、スクリーン印刷等による塗布に支障を来しがちな傾向にある。尚、充填剤の混合に当たっては、スクリーン印刷等のスクリーンの目詰まり防止等のため三本ロール等で混練し、微細化して使用することが望ましい。

【0027】本発明で用いる溶剤としては、親水性を有しない、即ち疎水性であり、且つ、沸点が 70～300℃のもの、例えば、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、アミノベンゼン、ナフタリン、ピネン等の炭化水素類、四塩化炭素、塩化エチレン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン、ヘキサクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1, 2, 3-トリクロロプロパン、塩化ブチル、塩化アミル、塩化-2-エチルヘキシル、臭化エチレン、テトラブromoエタン、クロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、ブromoベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、フーゼル油、*n*-ブチルエーテル、*n*-ヘキシルエーテル、エチルフェニルエーテル、1, 4-ジオキサン、トリオキサン、ジエチルアセタール等のエーテル及びアセタール類、メチルエチルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-アミルケトン、アセトニルアセトン、イソホロン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類、ギ酸プロピル、ギ酸イソブチル、酢酸エチル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸ベンジル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、安息香酸メチル、シュウ酸ジエチル、コハク酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル等のエステル類、メチルセロソルブアセテート、セロソルブアセテート、ジブチルセロソルブ、プロピレングリコールジアセテート、カルピトールアセテート、ヘキシレングリコール等の多価アルコール類の誘導体、ジメチルスルホキシド等の含イオウ溶剤、琥珀酸ジアセテート、グルタル酸ジアセテート、アジピン酸ジアセテートの二塩基酸のジアセテート等である。

【0028】本発明において、溶剤の沸点が 70℃より低い場合には、接着剤の貯蔵中あるいは接着剤塗布作業中に溶剤が揮発して接着剤の粘度が上がり、作業性を著しく悪化させ易い傾向にある。また沸点が 300℃より高い場合には、予備乾燥工程に長時間を要すると共に、塗布された接着剤中に溶剤が残留してセル中の封止物の性能を害したりする危険性があり、かつ接着性能が不足し易い傾向にあるので好ましくない。

【0029】本発明において溶剤を添加する理由は、接

着剤に流動性を与え、適度な塗布性を与えるためである。従って、溶剤の添加量はこれらの条件を満たすべく調節することが必要であるが、一般的にはエポキシ樹脂 100 重量部に対し 0～70 重量部、好ましくは 5～40 重量部が適当である。尚、使用する溶剤は、一種類であっても良いし、二種以上のものを組み合わせて使用しても差し支えない。

【0030】本発明における溶剤としては、基本的にエポキシ樹脂を溶解し、且つ硬化剤及び硬化促進剤を溶解しない溶剤が用いられる。即ち、本発明の封止用樹脂組成物において、エポキシ樹脂に対して硬化剤及び硬化促進剤が、実質的に溶解していない、即ち微粒子の形態で存在しており、その後該樹脂組成物を硬化させる時に温度を挙げた時点で初めて溶解し、本来の硬化剤及び硬化促進剤として働く（すなわち、潜在性硬化剤）のである。従って、本発明の封止用樹脂組成物として貯蔵中の場合には、通常温度では該硬化剤等が溶解していないため、極めて安定性に優れている。ところが本発明の溶剤でない場合には、使用した溶剤に硬化剤及び硬化促進剤が溶解してしまい、その時点で反応が開始され、組成物自体が安定性に欠けるものとなってしまう。

【0031】本発明においては、必要に応じて他の公知の添加剤を添加することは、本発明の効果を損なわない範囲であれば、何ら差し支えない。例えば、硬化促進剤、顔料、染料、可塑剤、レベリング剤、消泡剤、反応性稀釈剤、等の各種添加剤を、必要に応じて用いることができる。

【0032】

【実施例】以下に、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明する。以下において、「部」と「%」は、重量基準である。また本発明は以下の実施例等に何等制限されるものではない。

【0033】実施例 1～6

表 1 に記載した割合で、各種の原料をヘンシェルミキサー、ダルトンミキサー、ボールミル等の混合機にて混合し、セラミックス製三本ロールにて充填剤及び硬化剤の粒径が 10 μm 以下になるまで混練した。混合物 100 部及びスパーサー（径 5 μm、ミルドファイバー）3 部を室温で十分に混合した。得られた液晶封止用樹脂組成物を、透明電極及び配向膜が施されたガラス基板上に、スクリーン印刷方式にてパターンを塗布した。次に、80℃×20 分プレキュア（予備乾燥）し、室温まで冷却した。更に他方のガラス被着基板を貼り合わせ、圧縮治具にて圧着した後、110℃×60 分および 150℃×5 分、本硬化させた。ここで上記パターンの内、接着面積が 10 mm×10 mm のものについては、接着力（面引っ張り接着強度）の測定に供した。一方、シール幅 1 mm で 1 インチパネル用については、得られた空パネルに、液晶封入口からビフェニル型液晶を封入し、封入口をストラクトボンド ES-281（商品名、三井化

学（株）社製）で封ロシ、液晶パネルを作成した。得られた液晶パネルを電気特性評価用に供した。これらの評価結果を表 3 に示した。

【0034】比較例 1～6

実施例と同様に操作して、表 2 に記載した割合の比較例の樹脂組成物を用いて、接着力試験用、電気特性試験用テストピースを得た。得られたものについて、実施例と同様に評価し、その結果を表 4 に示した。

【0035】尚、液晶封止用樹脂組成物及び作製したテストピースの評価は、次のように行った。

(1) 貯蔵安定性：封止用樹脂組成物 100 g を 100 *

* ml 用ポリエチレン容器に入れ、5℃、20℃雰囲気下にそれぞれ約 1 カ月放置した。経時における粘度の上昇率を測定した。

(2) 接着力：テストピースの作製直後及び該テストピースを煮沸水に浸漬 3、5 時間後の面引っ張り接着強度を測定した。

(3) 電気特性：液晶パネルを作成した直後、及びそれを 80℃×95%RH の環境に 1000 時間放置後、端子間の電流値を計り、その変化率を測定した。

【0036】

【表 1】

表 1

単位：重量部

	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
EP樹脂 1	50	50	50	50	50	50
EP樹脂 2	50	50	50	50	50	50
ゴム	20	20	20	20	20	20
ADH	10			10		
FXE-1000	10					
FXR-1030	10	10	20	20	20	30
カップリング剤	3	3	3	3	3	3
アエロジル	5	5	5	5	5	5
アルミナ	20	20	20	20	20	20
PGDA	8	8	8	8		
SGA					8	8
本硬化	L	L	H	L	L	H

【0037】（略記号の説明）

EP樹脂 1：ビスフェノール F / エピクロルヒドリン重縮合型エポキシ樹脂

平均分子量 400、エポキシ当量 190

EP樹脂 2：ビスフェノール A / エピクロルヒドリン重縮合型エポキシ樹脂

平均分子量 900、エポキシ当量 450

ADH : アジピン酸ジヒドラジド

PGDA : プロピレングリコールジアセテート

SGA : コハク酸ジメチルエステル、グルタル酸ジメチルエステル、アジピン酸ジメチルエステルの混合物*

* 本硬化 L : 110℃×60分

本硬化 H : 150℃×5分

【0038】

【表 2】

表 2

単位: 重量部

	比 較 例					
	1	2	3	4	5	6
EP樹脂1	50	50	50	50	50	50
EP樹脂2	50	50	50	50	50	50
ゴム	20	20	20	20	20	20
ADH	10			10		
FXE-1000	10					
FXR-1030	10	10	20	20	20	30
カップリング剤	3	3	3	3	3	3
アエロジル	5	5	5	5	5	5
アルミナ	20	20	20	20	20	20
MC	8	8	8	8		
NMP					8	8
本硬化	L	L	H	L	L	H

【0039】 (略記号の説明)

EP樹脂1: ビスフェノールF/エピクロルヒドリン重縮合型エポキシ樹脂

平均分子量 400、エポキシ当量 190

EP樹脂2: ビスフェノールA/エピクロルヒドリン重縮合型エポキシ樹脂

平均分子量 900、エポキシ当量 450

※ ADH : アジピン酸ジヒドラジド

MC : メチルカルビトール

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

本硬化 L : 110℃×60分

本硬化 H : 150℃×5分

【0040】

【表 3】

※

表 3

	評 価 項 目							
	接 着 力 (Kg/cm ²)			貯蔵安定性 (倍)				電気特性 (倍)
				5℃		20℃		
	直後	3hr	5hr	1週	4週	1週	4週	
実施例 1	276	276	287	1.02	1.03	1.07	1.11	1.56
実施例 2	273	266	272	1.03	1.02	1.08	1.21	1.39
実施例 3	259	256	288	1.05	1.08	1.08	1.11	1.48
実施例 4	296	277	275	1.01	1.04	1.11	1.23	1.36
実施例 5	273	254	264	1.06	1.11	1.13	1.31	1.38
実施例 6	277	262	264	1.01	1.10	1.12	1.19	1.54
比較例 1	265	261	264	7.6	—	18.5	—	1.55
比較例 2	257	258	262	10.3	—	24.8	—	1.38
比較例 3	275	272	275	10.5	—	22.9	—	1.37
比較例 4	286	277	282	8.9	—	20.7	—	1.51
比較例 5	265	258	266	9.8	—	18.6	—	1.34
比較例 6	257	253	251	11.2	—	25.9	—	1.41

(略記号の説明)

— : 高粘度のため粘度測定不能

【0041】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物を用いることにより、低温かつ短時間で信頼性の高い液晶表示用パネルの作製が可能となると同時に、該液晶表示用パネルの製造工程における省エネルギー、低コスト化に寄与すること*

*ができるようになった。即ち、低温かつ短時間で加熱硬化でき、更に高応答速度対応液晶、低電圧駆動対応液晶等の液晶に対し信頼性の高いシール材を提供することができるものである。さらに本発明の樹脂組成物によれば、液晶に対する信頼性として、高温エージング試験後の表示色の問題をも解決することができた。